

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288295

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C08L 7/00
B29B 15/10
C08J 5/00
C08J 5/18
C08J 7/04
C08K 5/00
C08L 89/00

(21)Application number : 2000-100699

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.2000

(72)Inventor : MATSUBAYASHI KATSUAKI

(54) BIODEGRADABLE COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive biodegradable composition and its molded product which exhibit excellent water resistance and wet strength in natural environmental use and have high flexibility and are rapidly biodegraded after use.

SOLUTION: The biodegradable composition comprises a corn gluten meal and a natural rubber as the major components. Particularly, the ratio of the corn gluten meal to the natural rubber is preferably in the range of 30:70 to 70:30, and the composition may further contain a biodegradable plasticizer. The composition can be used in the form of a paper impregnated therewith or a molded product obtained by melt molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The biodegradability constituent which uses a cone gluten meal and natural rubber as a principal component.

[Claim 2] The biodegradability constituent according to claim 1 the range of whose weight ratio of a cone gluten meal and natural rubber is 30:70-70:30 in cone gluten meal:natural rubber.

[Claim 3] Furthermore, a biodegradability constituent given in either claim 1 containing a biodegradability plasticizer, or claim 2.

[Claim 4] The biodegradability moldings with which the layer which consists of a biodegradability constituent according to claim 1 to 3 is formed in the sheet or Plastic solid front face which consists of cellulose fiber or biodegradability plastics.

[Claim 5] The biodegradability moldings with which the biodegradability constituent according to claim 1 to 3 sinks into the sheet or Plastic solid which consists of cellulose fiber.

[Claim 6] The biodegradability moldings formed by carrying out melting extrusion of the biodegradability constituent according to claim 1 to 3.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention shows the water resisting property and wet strength which were excellent in use by natural environment, and flexibility is high and it is related with the biodegradability resin constituent by which biodegradation is promptly carried out after use, and its moldings.

[0002]

[Description of the Prior Art] While recognition towards environmental protection deepens in recent years, importance is attached to the processing problem of a plastic waste, and the tendency using the biodegradability resin easily disassembled in a nature about what uses as a film, a sheet, and a container and is used for agriculture and horticulture applications by the melting shaping approach, or the biodegradability resin which can be composted about what is used for [such as a nonwoven fabric which fibrosed by the melt spinning approach,] disposable applications as a raw material is increasing. Although various kinds of biodegradability aliphatic series polyester resin is developed also as an application for melting shaping and melt spinning, a price has come [under such a situation] to spread highly. Moreover, since a biodegradation rate is influenced [the chemical structure of resin, and] of the higher order structure originating in the shaping approach as a trouble at the time of using biodegradability aliphatic series polyester resin, it is difficult to control a biodegradation rate, and when it is used in an environment, required period physical properties are maintained and it is mentioned that adjustment of a biodegradation rate which is made to decompose promptly after that cannot be performed. On the other hand, although the polysaccharide system which uses a natural product as a raw material, and the protein system are expected from the ability of a price to reproduce at a low price in addition to biodegradability and safety, what has about the same fabrication nature as biodegradability polyester resin and physical properties is not obtained the place which it is till the present.

[0003] On the other hand, in order that biodegradation may progress by the cellulase, having the biodegradability which was excellent in almost all soil is known, but the fiber sheet which consists of wood pulp widely used for a print sheet, wrapping, etc. is used, compound-izing it with plastics, in order for there to be no water resisting property and to use it by natural environment. However, generally there is no biodegradability in plastics and it cannot be told to using it under natural environment that it is suitable. Therefore, the proposal which gives a water resisting property, a moldability, etc. to a fiber sheet is made by combining biodegradability aliphatic series polyester with the fiber sheet which makes it fiber or powder and consists of wood pulp etc., and heat-treating it, maintaining biodegradability. for example, the thing for which the poly caprolactone is used for JP,5-311600,A — moreover, although using various aliphatic series polyester for JP,6-345944,A and JP,8-269888,A is proposed, aliphatic series polyester has a high price and is difficult for applying to a cheap paper material from a price side. Although carrying out extrusion coating of the biodegradability aliphatic series polyester to the fiber sheet which consists of wood pulp etc., or applying by making biodegradability aliphatic series polyester into an emulsion are indicated similarly, it has come [moreover,] to spread from a price side.

[0004] on the other hand, it came (C. — M.Buchanan et al. —) to be known as a biodegradable plastic in recent years J. Appl.Poly.Sci., cellulose acetate besides 47 and 1709 (1993), and cellulose propionate Since it is compounded acetylation and by propionyl-izing, the cellulose which are abundant natural products Although it is the the best for becoming the same as a cellulose and an essential target, and compound-izing with a cellulose fiber sheet when it is cheap as biodegradability resin, safety is also high and an acetyl group and a propionyl radical are further hydrolyzed in process of biodegradation Since the melting point is close to pyrolysis temperature, and melting fabrication is difficult, it is necessary to use it as a constituent which blended the plasticizer, and what is satisfied from the point of workability is not obtained.

[0005] Although the biodegradability resin with which the starch system of the polysaccharide systems gave fabrication nature to starch combining denaturation polyvinyl alcohol etc. is known, denaturation polyvinyl alcohol cannot be said to be a suitable ingredient in order to use it for the miscellaneous goods for days, industrial materials, etc. broadly, since not a natural product but the biodegradability rate with a water resisting property inadequate again is slow (JP,3-31333,A, JP,3-79645,A, etc.).

[0006] The protein system and the natural rubber system are known as resin using natural products other than a polysaccharide system. Among these, although the thermoplastics (JP,2-67109,A, JP,5-17591,A, etc.) which used the wheat gluten which has a water resisting property, and the thermoplastics (JP,6-125718,A, JP,6-192577,A, etc.) which similarly used corn protein are known, by the system of a protein independent and/or a plasticizer, it has only the fabrication nature of compression molding and injection-molding extent, but since flexibility is still more inadequate, the protein system is examined for [thick] the structures. Moreover, by using these protein system as a coating, although the attempt used for food and drugs also occurs (the Patent Publication Heisei No. 502102 [four to] official report, JP,4-217625,A, etc.), the application is limited from points, such as physical properties and a price. On the other hand, although compound-izing with the fiber sheet which consists of wood pulp is performed for many years, since a water resisting property and wet strength are inadequate, gelatin and casein have not

turned to the application used by natural environment. Although the technique (JP,7-26219,A) which blends the starch and protein which sink into paper (JP,6-16834,A), and aliphatic series polyester as a biodegradability accelerator, and is used for a binder with a synthetic polymer about a natural rubber system is known, the room of an improvement is left behind from the point of a biodegradation rate.

[0007] Therefore, it has come to embody the cheap and reproducible constituent which is a thing suitable for having sufficient water resisting property, wet strength, and flexibility, and using it by natural environment, and *****, and its moldings.

[0008] [Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention shows the water resisting property and wet strength which were excellent in use by natural environment, and its flexibility is high, and it is to offer the cheap biodegradability constituent by which biodegradation is promptly carried out after use, and its moldings.

[0009] [Means for Solving the Problem] this invention person considered using the cone gluten meal which uses corn protein as a principal component by the residue which separated starch from the corn grain in order to develop the water resisting property which has biodegradability and is equal to use in a nature using a cheap and reproducible natural product, and the biodegradability constituent with which are satisfied of wet strength in view of this present condition. Since a cone gluten meal consists of two kinds of protein called a zein and a glutelin, little starch, fats and oils, etc., among these the zein with many loadings contains many hydrophobic amino acid, having a water resisting property is known. It is also possible to use it for it as a reforming cone gluten meal which raised proteinic loadings, since little ** rare ***** is easily removable to a cone gluten meal with amylolytic enzyme, raw amylolytic enzyme, etc. Although it is adding a plasticizer like polyhydric alcohol although it cannot be used if this cone gluten meal's is brittle and it is independent and becoming the structure with thick [hard] is known, if it dips in water, it will not be able to become brittle, and the water resisting property and wet strength which were excellent in use by natural environment cannot be obtained. Then, since natural rubber's being able to blend to a cone gluten meal and fitness and the biodegradability rate of natural rubber are generally slow as a result of considering blending the compound which it has, and it is cheap, and biodegradability can be reproduced, and can adjust a biodegradation rate and inquiring wholeheartedly, it came to complete a header and this invention for the ability of the whole biodegradation rate to be adjusted by blending with a cone gluten meal with an early biodegradation rate. Although the reason a cone gluten meal can form natural rubber and the outstanding biodegradability constituent is not clear, it has protein and a lipid at the end, this carries out the work like a compatibilizer by the interface with a cone gluten meal, and natural rubber is presumed for maintaining stable sea island structure.

[0010] That is, in order to solve said technical problem, this invention adopts the configuration of the following (1) - (6).

(1) The biodegradability constituent which uses a cone gluten meal and natural rubber as a principal component.

[0011] (2) A biodegradability constituent given in the above (1) the range of whose weight ratio of a cone gluten meal and natural rubber is 30:70-70:30 in cone gluten meal:natural rubber.

[0012] (3) The above (1) which furthermore contains a biodegradability plasticizer, or a biodegradability constituent given in either of (2).

[0013] (4) The biodegradability moldings with which the layer which becomes either of aforementioned (1) - (3) from the biodegradability constituent of a publication is formed in the sheet or Plastic solid front face which consists of cellulose fiber or biodegradability plastics.

[0014] (5) The biodegradability moldings with which the biodegradability constituent of a publication sinks into either of (1) - (3) at the sheet or Plastic solid which consists of cellulose fiber.

[0015] (6) The above (1) Biodegradability moldings formed in either of - (3) by carrying out melting extrusion of the biodegradability constituent of a publication.

[0016] [Embodiment of the Invention] The cone gluten meal used by this invention is the production process of the corn starch by wet milling, it is the desiccation residue of a part which separated an envelope, a germ, and starch, and the protein called a zein and a glutelin is the mixture with which starch consists of the remaining lipid, coloring matter, a vegetable fiber, etc. ten to 20% of the weight 60 to 80% of the weight as a typical example. With a zein and a glutelin, since there is no compatibility and it becomes a loading material and the operation like a pigment to these protein, the starch contained in a cone gluten meal can be removed by the decomposition using enzymes, such as alpha, beta-amylase, and glucoamylase, or the extract by hot water, and can also be used as a reforming cone gluten meal.

[0017] Furthermore, although it is also possible for the alkali water solution not more than pH<11.5 to remove a glutelin, and to use a zein as a principal component from the cone gluten meal from which starch was removed, it becomes cost quantity a little.

[0018] Although it dries and the cone gluten meal has the common powdered thing of about 10 % of the weight of moisture contents, what ground the slurry of about 10 % of the weight of solid content concentration before desiccation or the slurry can be used for it. Moreover, a cone gluten meal and a reforming cone gluten meal can be denatured using an acid, alkali, and a solvent, and can also be used. There are some which are called wheat gluten to the natural product material which, on the other hand, has the protein of a cone gluten meal and the well alike protein, and although it is a little expensive, it can also be used for it, transposing a part to a cone gluten meal.

[0019] Natural rubber exists as a rubber particle in the latex obtained from a rubber tree, and 30 - 40 % of the weight of concentration for rubber and particle diameter are large, and are said to be 0.1-0.5 micrometers. The principal component of the rubber particle in a latex is cis-. - Although it is 1 and 4-polyisoprene and average degree of polymerization is about 5000, it is said that the rubber particle front face is wrapped in the layer of FOSUFO lipid and protein. What is called the so-called crude rubber which condensed this natural rubber latex to about 60 % of the weight of rubber parts, was made to solidify the rubber

particle in the thing to which ammonia etc. is added as a preservative, or natural rubber latex, and was separated and dried can be used for the biodegradation constituent of this invention.

[0020] The combination to a cone gluten meal and natural rubber can use the approach of making what stirred the thing and natural rubber latex which ground the approach, cone gluten meal slurry, or slurry which stirs the thing and natural rubber latex which ground the approach, cone gluten meal slurry, or slurry which heats a cone gluten meal and crude rubber with the kneading machine usually used in this field, and is mixed, and is made into homogeneity, and was made into homogeneity condensing etc.

[0021] The loadings of natural rubber have 30 – 70 desirable % of the weight, and if it remains as it is, a predetermined water resisting property, wet strength, and flexibility are not acquired, but less than 30 % of the weight takes combination of other resin, a plasticizer, etc. to them. Moreover, it becomes a problem, when a biodegradation rate will become slow and prompt biodegradability will be required, if 70 % of the weight is exceeded. Moreover, since the synthetic polyisoprene which repeats the same isoprene as natural rubber and it has in a unit has the same biodegradability as natural rubber, it can also be used for it, transposing to a part of natural rubber.

[0022] When using the biodegradability constituent of this invention as a coating, protein or polyvinyl alcohol, such as cellulose, such as hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose, and carboxymethyl-cellulose Na salt, polysaccharide system gum, casein, and gelatin, can be used as a dispersant.

[0023] It is desirable to blend a plasticizer, in order to adjust the biodegradability of the biodegradability constituent which uses a cone gluten meal and natural rubber as a principal component, and mechanical physical properties. In this case, as a plasticizer which can be used, especially if it is biodegradability, there will be no limit. For example, polyhydric alcohol, such as ethylene glycol and a glycerol, a diethyl horse mackerel peat, Diethyl succinate, glycerol monoacetate, glycerol diacetate, Triacetin, glycerine monolaurate, glycerol monostearate, Urea, such as aliphatic series ester, such as a glycerol MONORINO rate, a urea, and octadecyl ethylene urea A higher fatty acid and its aliphatic series lower alcohol ester, such as a lauryl acid, oleic acid, and a linolenic acid, Organic acids, such as a succinic acid, a malic acid, and a citric acid, rosin, rosin ester, Natural products, such as a wax, a low, a shellac, and a terpene, castor oil, sesame oil, By fats and oils, such as soybean oil, the polyethylene glycol, a polypropylene glycol, etc., a with an average molecular weight of 2000 or less polyether, It consists of dibasic acid and glycols, such as polyethylene horse mackerel peat diol and polyethylene succinate diol. With an average molecular weight of 2000 or less polyalkylene alkanate polyol, By the poly caprolactone diol, poly caprolactone triol, etc., the with an average molecular weight of 2000 or less poly caprolactone polyol etc., Or low-molecular aliphatic series salts, such as the fatty-acid salt and aliphatic series sulfonate which are known as a modifier of the quality of Tenpaku, aliphatic series phosphate, and alkylamine salt, etc. are mentioned, and it can be used combining one or more kinds. About the loadings of a plasticizer, the range below 40 weight sections is desirable to the sum total weight 100 weight section of a cone gluten meal and natural rubber. Moreover, small quantity can also blend cross linking agents, such as a sulfur compound and tannin.

[0024] It is possible in addition to the biodegradability constituent of this invention which consists of the above-mentioned cone gluten meal, natural rubber, and a plasticizer, to blend a biodegradable polymer in order to improve physical properties. In this case, as a macromolecule which can be blended, polyalkylene alkanate, a Pori alpha-hydroxy acid, Pori beta-hydroxy alkanate, Pori omega-hydroxy alkanate, etc. can be mentioned with aliphatic series polyester: By the polysaccharide system, an acetyl cellulose, cellulose propionate, methyl cellulose, Cellulose, such as ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and hydroxypropylcellulose, Starch derivatives, such as acetyl starch, propionyl starch, oxidization starch, and dialdehyde starch, A chitin, chitosan, an alginic acid, pectin, a lignin, gelatin, casein, The synthetic macromolecule with which essential biodegradability, such as a natural product of wheat gluten, soybean protein, gum arabic, etc., polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyethylene BINIRI alcohol, and polyethylene vinyl acetate, is known is mentioned. As for the loadings of these macromolecules, it is desirable that it is the range which does not spoil physical properties, such as a water resisting property and wet strength.

[0025] independent [as a stabilizer for heat deterioration prevention and heat coloring prevention / in a weak organic acid, a phenolic compound, an epoxy compound, a FOSU fight compound, a thio FOSU fight compound, etc.] for the purpose which improves specific physical properties to the biodegradability constituent of this invention — or two or more kinds may be mixed and you may add. Moreover, blending inorganic pigments, such as additives, such as inorganic system photolysis accelerators, such as titanium oxide, a biodegradation accelerator of an organic-acid system, lubricant, an antistatic agent, and lubricant, a calcium carbonate, clay, and talc, the powder of biodegradability, and fiber in addition to this does not interfere at all.

[0026] On the occasion of mixing of the cone gluten meal of this invention, natural rubber, a plasticizer, and various additives, if usually used, regardless of dry type, wet, and a heating type, especially a limit does not have a kneader, a biaxial kneading machine, a roll mill, a Banbury mixer, a cow loess homomixer, etc., and it is used. In addition, when using the biodegradability constituent of this invention as thermoplastics, a kneading object has that it is also desirable to consider as a strand using a strand die etc. and to make it a pellet by the pelletizer after that.

[0027] The biodegradability constituent of this invention can be sunk in and used for the sheet or Plastic solid which can form and use a layer for the sheet or Plastic solid front face which consists of cellulose fiber or biodegradability plastics, and consists of cellulose fiber. Furthermore, melting extrusion of the biodegradability constituent can be carried out, and it can be fabricated to C or a Plastic solid. Although the approach of forming a layer in a sheet front face, the approach of sinking into a sheet, and the approach of fabricating in the shape of a sheet are mainly described as an example, even if an object is a Plastic solid, it can fabricate in below similarly.

[0028] In order to compound the biodegradability constituent of this invention with the base material which consists of a cellulose fiber sheet, there is the approach of making it exist in the approach of carrying out a laminating on a sheet-like base material and a sheet-like base material. Among these, in case melting extrusion molding of the sheet which makes a biodegradability constituent a water dispersion and is applied on a sheet-like base material as an approach of carrying out a laminating is carried out, the approach of usually being used extruded on a base material, such as laminating with a base material,

after fabricating a sheet, can be used. Moreover, in case the approach of making it exist in a sheet-like base material forms the cellulose fiber sheet which dips a sheet-like base material in the water dispersion of a biodegradability constituent, it can do a biodegradability constituent using the approach usually used, such as blending beforehand.

[0029] Especially about the sheet-like base material which consists of cellulose fiber etc., there is no limit and various kinds of papers, such as paper of fine quality and coat paper, can be used. At least one kind can be chosen from non-wood pulp, such as wood pulp, such as mechanical pulp (MP), heat mechanical pulp (TMP), needle-leaved tree bleached kraft pulp (NBKP), broad-leaved tree bleached kraft pulp (LBKP), needle-leaf tree non-bleached kraft pulp (NUKP), and broad-leaved tree non-bleached kraft pulp (LUKP), a kenaf, a linter, and straw, and a biodegradability aliphatic series polyester system staple fiber as cellulose fiber used by this invention.

[0030] The laminating of the biodegradability constituent of this invention can also be carried out to at least one side on sheets which consist of aliphatic series polyester, such as polyalkylene alkanoate, a Pori alpha-hydroxy acid, Pori beta-hydroxy alkanoate, and Pori omega-hydroxy alkanoate, instead of a cellulose fiber sheet. In this case, control of biodegradability and low cost-ization can be attained by carrying out a laminating to the biodegradability constituent of this invention. The biodegradability constituent in the Plastic solid which consists of a biodegradability constituent has the desirable 5 - 100 weight section to the cellulose fiber sheet 100 weight section. If the 100 weight sections are exceeded, the productivity of a biodegradability compound sheet will fall, the water resisting property of the request by their being under 5 weight sections and wet strength are not obtained, and it is not desirable.

[0031] As a coating machine used at least for one side of the cellulose fiber sheet produced beforehand by spreading in the approach of applying the water dispersion of a biodegradability constituent, BAKOTA usually used in this field, a blade coating machine, a gravure coating machine, a micro gravure coating machine, an offset gravure coating machine, etc. are mentioned about compound with the biodegradability constituent of this invention, and a cellulose fiber sheet. When applying, in order to realize a water resisting property efficiently, it is an effective approach to prepare the under coat which has biodegradability beforehand in a cellulose fiber sheet front face, to apply a water dispersion on it, and to also make it exist mostly near a front face. On the other hand, when making it sink in, for example, after carrying out suitable time amount sinking in, the approach of making pass through between rolls and squeezing out an excessive water dispersion can be used.

[0032] When using the biodegradability constituent of this invention as a water dispersion, that of ** which makes the particle diameter of a cone gluten meal fine is desirable, and it is appropriate to make it the mean particle diameter of 5 micrometers or less by the approach currently widely used in these fields, such as the machine grinding method, a frost-shattering method, and a solvent method (it is made to precipitate with a poor solvent and dries after recovery after dissolving in a good solvent).

[0033] Manufacture of the sheet which consists of a biodegradability constituent of this invention can use the approach of extruding from a T die or a ring die, taking over the extruded melt, and making it spread with equipment, pneumatic pressure, etc., after carrying out heating fusion in a well-known extruding press machine. Generally as for the direct sheet ***** case, a T die is used on a sheet-like base material. The temperature in the case of melting extrusion molding has desirable about 80-180 degrees C at extent to which the temperature inside a die is said, the thermal stability of a biodegradability constituent falls about a setup of melting extrusion-molding temperature, and a pyrolysis does not become remarkable. Moreover, the melt viscosity in the melting extrusion-molding temperature of the resin which carries out melting extrusion molding has desirable about 1000-50000poise in shear rate 100sec⁻¹. The sheet manufactured from the biodegradability constituent of this invention has the thickness of 100 micrometers or less.

[0034] When the adhesive property of the base material which consists of the biodegradability constituent and cellulose fiber sheet of this invention is inadequate, a glue line can be prepared among both. In this case, especially if the resin which constitutes a glue line has biodegradability, it does not have a limit and synthetic resin, such as protein, such as polysaccharide, such as oxidization starch and cation-ized starch, gelatin, and casein, and polyvinyl alcohol system resin, etc. can be used for it combining independent or two kinds or more. Among these, if it has melting fabrication nature like polyvinyl alcohol system resin, polyvinyl alcohol system resin, and the blend of a starch system in addition to biodegradability, and a glue line is prepared by the co-extrusion simultaneously, the laminating of the sheet which consists of a biodegradability constituent of this invention can be carried out on a sheet-like base material.

[0035] The biodegradability constituent of this invention is applicable to manufacture of a film, a sheet, a container, etc. with extrusion molding, injection molding, blow molding, etc., when melting fabrication can be performed within limits which have thermal stability. moreover, the melt spinning approaches, such as a melt blow and span bond (trademark), — manufacture of a filament, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. — use — things are also made. Furthermore, it is also possible to compound-ize on a multilayer film, a compound filament, etc. combining another base material. Moreover, from the point of thermal stability, when lacking in a melting moldability, it can melt to a suitable solvent and can also fabricate for a film and fiber.

[0036] Although it is possible to lay biodegradability underground into soil or to evaluate from weight reduction etc. based on JIS-K -6950, in investigating essential biodegradability, since this trial is an easily decomposability test method, the environment controlled [active sludge / the soil containing the microorganism acclimated to the compound currently used as ASTM-D -5338 or a biodegradability constituent,] can also be used.

[0037] The water resisting property, wet strength, and flexibility which were excellent in this invention in use by natural environment are shown. A to some extent controllable biodegradability constituent and its moldings can be obtained for a biodegradation rate by the very cheap approach that productivity is high. Conventionally the pellet of synthetic macromolecules including a vinyl system macromolecule, and RATTEKUSU Melting fabrication, The shock absorbing material manufactured by applying, a garbage bag, a label, a tray, an egg pack, The container package fields, such as plastics corrugated paper, moisture proof, and a waterproof wrapping material, a seedling raising pot, It is applicable to the large field from the application used in environments, such as the printing base material fields, such as the building-materials fields, such as the agricultural materials fields, such as a feed bag, a fertilizer bag, a solid credit sheet, and multi, concrete shuttering, reinforcing materials, and a dew

condensation prevention film, a field poster, and an advertisement, to daily necessities.

[0038]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention in more detail below, it is not limited to these.

Sand grinder processing of the water dispersion of a <example 1> cone gluten meal (product made from the Oji corn starch) was carried out, and it considered as the cone gluten meal water dispersion A as the mean particle diameter of 2.5 micrometers, and 10 % of the weight of solid content concentration. Next, to cone gluten meal water dispersion A 120g, 13g (60 % of the weight of solid content concentration, high ammonia grade) of natural rubber latex was blended, it stirred by 1000rpm during 5 minutes by the cow loess homomixer, and the uniform biodegradability constituent water dispersion B was obtained. After applying said biodegradability water dispersion B so that coverage may be set to 50g/m² on a polypropylene sheet, with the 105-degree C dryer, it dried for 5 minutes, it exfoliated, and considered as the biodegradability sheet. The approach shown below estimated the water resisting property of the obtained biodegradability sheet, wet strength, tensile strength, and ductility.

[0039] <Example 2> To said cone gluten meal water dispersion A 120g, 10g [of natural rubber latex] (60 % of the weight [of solid content concentration], high ammonia grade) and guru serine 1g and 1g of ureas were blended, it stirred by 1000rpm during 5 minutes by the cow loess homomixer, and the uniform biodegradability constituent water dispersion C was obtained. After applying the biodegradability water dispersion C so that coverage may be set to 50g/m² on a polypropylene sheet, with the 105-degree C dryer, it dried for 5 minutes, it exfoliated, and considered as the biodegradability sheet like the example 1.

[0040] On the cellulose fiber sheet produced so that it might consist of NBKP which carried out beating to 520ml by <example 3> Canada standard freeness (it omits Following CSF) and might become basis-weight 80 g/m² according to JIS-P -8209, after applying so that MEIYABA may be used and it may become coverage 20 g/m² about said biodegradability constituent water dispersion B, it dried for 5 minutes with the 105-degree C dryer, and the biodegradability sheet was obtained.

[0041] The cellulose fiber sheet produced so that it might consist of the NBKP100 weight section which carried out beating to 520ml by <example 4> Canada standard freeness (it omits Following CSF) and might become basis-weight 80 g/m² according to JIS-P -8209 was dipped in said biodegradability water dispersion B, after sinking in so that it may become amount of sinking in 20 g/m², it dried for 5 minutes with the 105-degree C dryer, and the biodegradability sheet was obtained.

[0042] To <example 5> cone gluten meal (product made from Oji corn starch) 180g, 12g (smoked sheet grade) of natural rubber was blended, it mixed by 60rpm during 5 minutes with the kneader mixer (Lab PURASUTO mill Made from an Oriental energy machine) warmed at 120 degrees C, and the uniform biodegradability constituent was obtained. This biodegradability constituent was used as the biodegradability sheet of 50 g/m² using the press warmed at 120 degrees C.

[0043] After applying the cone gluten meal water dispersion A used in the <example 1 of comparison> example 1 so that coverage may be set to 50g/m² on a polypropylene sheet, with the 105-degree C dryer, it dried for 5 minutes, it exfoliated, and considered as the biodegradability sheet.

[0044] After applying the natural rubber latex (60 % of the weight of solid content concentration, high ammonia grade) used in the <example 2 of comparison> example 1 so that coverage may be set to 50g/m² on a polypropylene sheet, with the 105-degree C dryer, it dried for 5 minutes, it exfoliated, and considered as the biodegradability sheet.

[0045] The cellulose fiber sheet was produced so that it might become basis-weight 100 g/m² according to JIS-P -8209 using NBKP which carried out beating to 520ml by the <example 3 of comparison> Canada standard freeness (it omits Following CSF).

[0046] After the <evaluation approach (1)> water resisting property stirred the biodegradability sheet slowly with the stirrer by underwater [20-degree C] for 1 hour, it was evaluated from the appearance to the three-stage. (O:change nothing, **: It milked a little, and x:milkiness was carried out and it collapsed)

(2) Reinforcement, tensile strength, **** ductility, and humid tensile strength (immersed in 5 Bunsui) were measured based on JIS-K -7113.

(3) the inside of the soil of the outdoors in Koto, Tokyo after cutting a biodegradability compound sheet into 10cm width of every direction (1-10-6, Shinonome, Koto-ku, Tokyo —) It laid under a depth of 25cm in the Oji Paper Co., Ltd. site, took out after 1, 3, 6, and 9 or 12-month progress, and evaluated from gestalt change and weight change to the three-stage (x in which **:gestalt change with remarkable O:gestalt change and weight reduction and weight change are accepted: gestalt change and weight change are not accepted).

The water resisting property of the cone gluten meal used for the example and the example of a comparison, the loadings of natural rubber, the class of plasticizer, loadings, and the obtained biodegradability sheet, wet strength, tensile strength, ductility, and biodegradability were shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
コーン*アテンミール 重量%	60	60	60	60	60	100	—	—
天然ゴム 重量%	40	30	40	40	40	—	100	—
可塑剤 重量%	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリン		5						
尿素		5						
耐水性	○	○	○	○	○	△	○	×
坪量 g/m ²	50	50	100	100	50	50	50	100
乾式強度 kg/mm ²	4.7	4.2	7.2	7.2	4.5	不可	2.8	6.2
湿式強度 kg/mm ²	4.8	4.0	2.3	2.3	4.3	不可	2.7	0.1
伸度 %	80	150	9	8	105	不可	650	5
生分解性	○	○	○	○	○	○	△	○

[0048]

[Effect of the Invention] This invention shows the water resisting property and wet strength which were excellent in use by natural environment, flexibility is high and the effectiveness of offering the biodegradability compound sheet by which biodegradation is promptly carried out after use is done so. To having the physical properties which were excellent in a water resisting property, wet strength, flexibility, and biodegradability, the film of the example 1 of a comparison is brittle, the example 2 of a comparison has a slow biodegradation rate, comparison 3 does not have a water resisting property and wet strength, and the examples 1-5 of this invention are not suitable for using it by natural environment.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-288295
(P2001-288295A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	4 F 0 0 6
B 2 9 B 15/10		B 2 9 B 15/10	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F J	C 0 8 J 5/00	C F J 4 F 0 7 2
5/18	C F J	5/18	C F J 4 J 0 0 2
7/04	C F J	7/04	C F J L
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-100699(P2000-100699)

(22) 出願日 平成12年4月3日(2000. 4. 3)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 松林 克明

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性組成物およびその成形物

(57) 【要約】

【課題】 自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用后速やかに生分解される、安価な生分解性組成物及びその成形物を提供する。

【解決手段】 コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とする生分解性組成物。特に、コーングルテンミール：天然ゴムで30：70～70：30の範囲が良く、更に、生分解性可塑剤を含有しても良い。これらは、紙に含浸したり、溶融成形して使用できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とする生分解性組成物。

【請求項2】 コーングルテンミールと天然ゴムとの重量比率が、コーングルテンミール：天然ゴムで30：70～70：30の範囲である請求項1に記載の生分解性組成物。

【請求項3】 更に、生分解性可塑剤を含有する請求項1または請求項2のいずれかに記載の生分解性組成物。

【請求項4】 セルロース繊維又は生分解性プラスチックからなるシートまたは成形体表面に、請求項1～請求項3のいずれかに記載の生分解性組成物からなる層が形成されている生分解性成形物。

【請求項5】 セルロース繊維からなるシートまたは成形体に、請求項1～請求項3のいずれかに記載の生分解性組成物が含浸されている生分解性成形物。

【請求項6】 請求項1～請求項3のいずれかに記載の生分解性組成物を溶融押出しして形成される生分解性成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用後速やかに生分解される、生分解性樹脂組成物およびその成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、環境保護に向けた認識が深まるなかでプラスチック廃棄物の処理問題が重要視され、溶融成形方法でフィルム、シート、容器とし農業、園芸用途向けに使用するものについては、自然界で容易に分解する生分解性樹脂を、あるいは溶融紡糸方法で繊維化した不織布等の使い捨て用途向けに使用するものについては、コンポスト化が可能な生分解性樹脂を原料として用いる気運が高まっている。こうした状況下、各種の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が溶融成形、溶融紡糸のための用途としても開発されているが、価格が高く普及するには至っていない。また、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂を用いた場合の問題点として、生分解速度が樹脂の化学構造と成形方法に由来する高次構造の影響を受けるため、生分解速度を制御することが難しく、環境中で使用した場合、必要な期間物性を維持させて、その後速やかに分解させるような生分解速度の調整ができないことが挙げられる。一方、天然物を原料とする多糖類系、蛋白質系は、生分解性と安全性に加えて価格が安く再生産可能なことから期待されているが、現在までのところ、生分解性ポリエステル樹脂並みの成形加工性、物性を有するものが得られていない。

【0003】他方、印刷用紙、包装紙等に広く用いられている木材パルプ等からなる繊維シートは、セルラーゼによって生分解が進むため、ほとんどすべての土壌中で

優れた生分解性を有することが知られているが、耐水性がなく、自然環境で使用するためには、プラスチックと複合化して使用されている。しかしプラスチックには、一般的には生分解性がなく、自然環境下で使用するのには適しているとはいえない。そのため、生分解性脂肪族ポリエステルを繊維或いは粉末にして木材パルプ等からなる繊維シートに組み合わせ加熱処理することで、生分解性を維持しつつ耐水性、成形性等を繊維シートに付与する提案がなされている。例えば、特開平5-311600号公報にはポリカプロラクトンを使用することが、また特開平6-345944号公報、特開平8-269888号公報には各種脂肪族ポリエステルを使用することが提案されているが、脂肪族ポリエステルは価格が高く、安価な紙素材に適用するには価格面から難しい。また、生分解性脂肪族ポリエステルを木材パルプ等からなる繊維シートに、押出しコーティングすること、或いは生分解性脂肪族ポリエステルをエマルジョンにして塗布することも同様に開示されているが、価格面から普及するに到っていない。

【0004】一方、近年生分解性プラスチックとして知られるようになった(C. M. Buchanan et al., J. Appl. Poly. Sci., 47, 1709 (1993) 他)セルロースアセテート、セルロースプロピオネートは、豊富な天然物であるセルロースをアセチル化、プロピオニル化することによって合成されるので、生分解性樹脂としては安価であり、安全性も高く、更にはアセチル基、プロピオニル基が生分解の過程で加水分解されるとセルロースと本質的に同じになり、セルロース繊維シートと複合化するのには最適なものであるが、融点が熱分解温度に近接しているため溶融成形加工が困難なため、可塑剤を配合した組成物として使用する必要があり、加工性の点から満足するものが得られていない。

【0005】多糖類系のうちの澱粉系は、澱粉に変性ポリビニルアルコール等を組み合わせて成形加工性を付与した生分解性樹脂が知られているが、変性ポリビニルアルコールは天然物ではなく、また耐水性が不十分である、生分解性速度が遅いことから日用雑貨、産業資材等に幅広く使用するには、適切な材料とは言えない(特開平3-313333号公報、特開平3-79645号公報等)。

【0006】多糖類系以外の天然物を利用した樹脂としては、蛋白質系、天然ゴム系が知られている。このうち、蛋白質系については、耐水性を有する小麦グルテンを使用した熱可塑性樹脂(特開平2-67109号公報、特開平5-17591号公報等)、同じくトウモロコシ蛋白を使用した熱可塑性樹脂(特開平6-125718号公報、特開平6-192577号公報等)が知られているが、蛋白質単独及び／又は可塑剤の系では、圧縮成形、射出成形程度の成形加工性しか有しておらず、

さらに可撓性が不十分なため、厚手の構造体向けに検討されているに過ぎない。また、これら蛋白質系を塗料として、食品、医薬品に使用する試みもあるが（特表平4-502102号公報、特開平4-217625号公報等）、物性、価格等の点から用途が限定されている。一方、ゼラチン、カゼインは、木材パルプからなる繊維シートと複合化することが古くから行われているが、耐水性、湿潤強度が不十分なため自然環境で使用される用途には向いていない。天然ゴム系については、合成ポリマーとともに紙に含浸する（特開平6-16834号公報）、澱粉、蛋白質、脂肪族ポリエステルを生分解性促進剤として配合して粘着剤に使用する（特開平7-26219号公報）技術が知られているが、生分解速度の点からは改善の余地が残されている。

【0007】したがって、十分な耐水性、湿潤強度及び可撓性を有し自然環境で使用するのに適したもので、かつ生分解性有する安価で再生産可能な組成物及びその成形物は、具現化するには到っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用後速やかに生分解される、安価な生分解性組成物及びその成形物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる現状に鑑み、生分解性を有し安価で再生産可能な天然物を用いて、自然界での使用に耐える耐水性、湿潤強度を満足する生分解性組成物を開発するため、トウモロコシ粒から澱粉を分離した残さでトウモロコシ蛋白を主成分とするコーングルテンミールを使用することを考えた。コーングルテンミールは、ゼインとグルテリンと呼ばれる2種類の蛋白質と少量の澱粉、油脂等からなり、このうち配合量の多いゼインは疎水性アミノ酸を多く含むため耐水性を有することが知られている。コーングルテンミールに少量含まれる澱粉は、澱粉分解酵素、生澱粉分解酵素等で容易に除去することができるので、蛋白質の配合量を高めた改質コーングルテンミールとして使用することも可能である。このコーングルテンミールは脆弱で単独では使用できないが、多価アルコールのような可塑剤を加えることで、厚手の堅い構造体になることは知られているが、水に浸すと脆弱なものとなり、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を得ることはできない。そこで、生分解性を有し安価で再生産可能でかつ生分解速度を調整することが可能な化合物をブレンドすることを考え、鋭意検討した結果、天然ゴムがコーングルテンミールと良好にブレンドできること、また天然ゴムの生分解性速度は一般に遅いため、生分解速度の早いコーングルテンミールと配合することで全体の生分解速度を調整できることを見出し、本発明を完成するに到っ

た。コーングルテンミールが天然ゴムと優れた生分解性組成物を形成できる理由は明確ではないが、天然ゴムは末端に蛋白質、脂質を有し、これがコーングルテンミールとの界面で相溶化剂的な働きをして、安定な海島構造を維持するためと推定される。

【0010】即ち、前記課題を解決するため、本発明は以下の(1)～(6)の構成を採用する。

(1) コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とする生分解性組成物。

【0011】(2) コーングルテンミールと天然ゴムとの重量比率が、コーングルテンミール：天然ゴムで30：70～70：30の範囲である前記(1)に記載の生分解性組成物。

【0012】(3) 更に、生分解性可塑剤を含有する前記(1)または(2)のいずれかに記載の生分解性組成物。

【0013】(4) セルロース繊維又は生分解性プラスチックからなるシートまたは成形体表面に、前記(1)～(3)のいずれかに記載の生分解性組成物からなる層が形成されている生分解性成形物。

【0014】(5) セルロース繊維からなるシートまたは成形体に、(1)～(3)のいずれかに記載の生分解性組成物が含浸されている生分解性成形物。

【0015】(6) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の生分解性組成物を溶融押出して形成される生分解性成形物。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で使用するコーングルテンミールは、ウェットミリングによるコーンスターチの製造工程で、外皮、胚芽及び澱粉を分離した部分の乾燥残さであり、代表的な例として、ゼイン、グルテリンと呼ばれる蛋白質が60～80重量%、澱粉が10～20重量%、残り脂質、色素、植物繊維等からなる混合物である。コーングルテンミールに含まれる澱粉は、ゼイン、グルテリンとは相溶性がなく、これら蛋白質に対しては填料、顔料的な作用となるため、 α 、 β -アミラーゼ、グルコアミラーゼ等の酵素を用いた分解、もしくは熱水による抽出等で除去して、改質コーングルテンミールとして使用することもできる。

【0017】更に、澱粉を除去したコーングルテンミールから、 $\text{pH} < 11.5$ 以下のアルカリ水溶液でグルテリンを除去してゼインを主成分として使用することも可能であるが、ややコスト高になる。

【0018】コーングルテンミールは、乾燥して水分含有量10重量%程度の粉末状ものが一般的であるが、乾燥前の固形分濃度10重量%程度のスラリー、或いはスラリーを粉砕したものを使用することができる。また、コーングルテンミール、改質コーングルテンミールは、酸、アルカリ、溶剤を用いて変性させて用いることもできる。一方、コーングルテンミールの蛋白質とよく似た

蛋白質を有する天然物素材に小麦グルテンと呼ばれるものがあり、やや高価であるが、コーングルテンミールに一部置き換えて使用することもできる。

【0019】天然ゴムは、ゴム樹から得られるラテックス中にゴム粒子として存在し、ゴム分の濃度30~40重量%、粒子径は大きいもので0.1~0.5 μ mと言われている。ラテックス中のゴム粒子の主成分は、シス-1,4-ポリイソプレンで、平均重合度は5000程度であるが、ゴム粒子表面はフォスフォリビッド、蛋白質の層で包まれていると言われている。本発明の生分解組成物は、この天然ゴムラテックスをゴム分60重量%程度に濃縮し、保存剤としてアンモニア等を加えられているもの、或いは天然ゴムラテックス中のゴム粒子を凝固させて分離、乾燥させたいわゆる生ゴムと呼ばれるものを使用することができる。

【0020】コーングルテンミールと天然ゴムとの配合は、コーングルテンミールと生ゴムをこの分野で通常使用される混練機で加熱して混合する方法、コーングルテンミールスラリー或いはスラリーを粉砕したものと天然ゴムラテックスを攪拌し均一にする方法、コーングルテンミールスラリー或いはスラリーを粉砕したものと天然ゴムラテックスを攪拌し均一にしたものを凝集させる方法等を用いることができる。

【0021】天然ゴムの配合量は、30~70重量%が好ましく、30重量%未満では、そのままでは所定の耐水性、湿潤強度及び可撓性が得られず、他の樹脂や可塑剤などの配合を要する。また、70重量%を越えると生分解速度が遅くなり、速やかな生分解性を要求される場合には問題となる。また、天然ゴムと同じイソプレンを繰り返し単位にもつ合成ポリイソプレンは、天然ゴムと同様な生分解性を有しているので天然ゴムの一部に置き換えて使用することも可能である。

【0022】本発明の生分解性組成物を塗料として使用する場合は、分散剤として、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースNa塩等のセルロース誘導体、多糖類系ガム、カゼイン、ゼラチン等の蛋白質或いはポリビニルアルコールを使用することができる。

【0023】コーングルテンミールと天然ゴムを主成分とする生分解性組成物の生分解性、機械的物性を調整するために可塑剤を配合することは好ましい。この場合使用できる可塑剤としては、生分解性であれば特に制限がなく、例えばエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、ジエチルアジベート、ジエチルサクシネート、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノリノレート等の脂肪酸エステル、尿素、オクタデシルエチレンウレア等のウレア類、ラウリル酸、オレイン酸、リ

ノレン酸等の高級脂肪酸及びその脂肪酸低級アルコールエステル、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸等の有機酸、ロジン、ロジンエステル、ワックス、ロウ、シェラック、テルペン等の天然物、ヒマシ油、ゴマ油、大豆油等の油脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等で平均分子量2000以下のポリエーテル、ポリエチレンアジベートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール等の2塩基酸とグリコールからなり平均分子量2000以下のポリアルキレンアルカノエートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等で平均分子量2000以下のポリカプロラクトンポリオール等、或いは天白質の変性剤として知られる脂肪酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、脂肪酸リン酸塩、脂肪酸アミン塩等の低分子脂肪酸塩等が挙げられ、1種類以上を組み合わせ使用することができる。可塑剤の配合量に関しては、コーングルテンミールと天然ゴムの合計重量100重量部に対して40重量部以下の範囲が好ましい。また、硫黄化合物、タンニン等の架橋剤も少量は配合することができる。

【0024】上記コーングルテンミール、天然ゴム及び可塑剤からなる本発明の生分解性組成物に加えて、物性を改良する目的で生分解性高分子を配合することは可能である。この場合配合可能な高分子として、脂肪酸ポリエステルでは、ポリアルキレンアルカノエート、ポリ α -ヒドロキシ酸、ポリ β -ヒドロキシアルカノエート、ポリ ω -ヒドロキシアルカノエート等を挙げられる。多糖類系では、アセチルセルロース、プロピオニルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、アセチル澱粉、プロピオニル澱粉、酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等の澱粉誘導体、キチン、キトサン、アルギン酸、ペクチン、リグニン、ゼラチン、カゼイン、小麦グルテン、大豆タンパク、アラビアガム等の天然物、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル等の本質的生分解性が知られる合成高分子が挙げられる。これら高分子の配合量は、耐水性、湿潤強度等の物性を損なわない範囲であることが好ましい。

【0025】本発明の生分解性組成物に、特定の物性を改良する目的で熱劣化防止、熱着色防止用の安定剤として弱有機酸、フェノール化合物、エポキシ化合物、フォスファイト化合物、チオフォスファイト化合物等を単独または2種類以上混合して添加してもよい。また、その他酸化チタン等の無機系光分解促進剤、有機酸系の生分解促進剤、滑剤、帯電防止剤、潤滑剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレイ、タルク等の無機顔料、生分解性の粉末、繊維を配合することは何らさしつかえない。

【0026】本発明のコーングルテンミール、天然ゴム、可塑剤、各種添加剤の混合に際して、ニーダー、2軸混練機、ロールミル、バンバリーミキサー、カウレス

ホモミキサー等通常使用されているものなら乾式、湿式、加熱式を問わず特に制限はなく用いられる。なお、本発明の生分解性組成物を熱可塑性樹脂として使用する場合は、混練物は、ストランドダイ等を用いてストランドとし、その後ベレタイザーでベレットにしておくことが好ましいこともある。

【0027】本発明の生分解性組成物は、セルロース繊維又は生分解性プラスチックからなるシートまたは成形体表面に、層を形成して使用することができ、また、セルロース繊維からなるシートまたは成形体中含浸して使用することができる。更には、生分解性組成物を溶融押出してシーまたは成形体に成形することができる。以下では、主として、シート表面に層を形成する方法、シート中含浸する方法、シート状に成形する方法を例として述べるが、対象物が成形体であっても、同様に成形できる。

【0028】本発明の生分解性組成物をセルロース繊維シートからなる支持体と複合するには、シート状支持体上に積層する方法及びシート状支持体中に存在させる方法がある。このうち、積層する方法としては、生分解性組成物を水分散液にしてシート状支持体上に塗布する、シートを溶融押出成形する際に支持体上に押出す、シートを成形後に支持体とラミネートする等通常用いられている方法を使用することができる。また、シート状支持体中に存在させる方法は、シート状支持体を生分解性組成物の水分散液に浸す、セルロース繊維シートを形成する際に生分解性組成物を予め配合する等通常用いられている方法を用いることができる。

【0029】セルロース繊維等からなるシート状支持体については、特に制限なく、上質紙、コート紙等各種の紙を用いることができる。本発明で使用されるセルロース繊維としては、機械パルプ(MP)、熱機械パルプ(TMP)、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹未晒クラフトパルプ(NUKP)、広葉樹未晒クラフトパルプ(LUKP)等の木材パルプ、ケナフ、リンター、ワラ等の非木材パルプ、生分解性脂肪族ポリエステル系短繊維から少なくとも1種類を選択することができる。

【0030】本発明の生分解性組成物を、セルロース繊維シートの代わりに、ポリアルキレンアルカノエート、ポリ α -ヒドロキシ酸、ポリ β -ヒドロキシアルカノエート、ポリ ω -ヒドロキシアルカノエート等脂肪族ポリエステルからなるシート上の少なくとも片面に積層することもできる。この場合、本発明の生分解性組成物と積層することで、生分解性の制御、低コスト化を図ることができる。生分解性組成物からなる成形体における生分解性組成物は、セルロース繊維シート100重量部に対して5~100重量部が好ましい。100重量部を越えると生分解性複合シートの生産性が低下し、5重量部未満であると所望の耐水性、湿潤強度が得られず好ましく

ない。

【0031】本発明の生分解性組成物とセルロース繊維シートとの複合に関し、予め作製されたセルロース繊維シートの少なくとも片面に、生分解性組成物の水分散液を塗布する方法において、塗布に使用されるコーターとしては、通常この分野で使用されるバーコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、オフセットグラビアコーター等が挙げられる。塗布する場合、効率よく耐水性を実現するために、セルロース繊維シート表面に予め生分解性を有する下塗り層を設け、その上に水分散液を塗布し、表面付近に多く存在させることも有効な方法である。一方、含浸させる場合は、例えば適当時間含浸させた後、ロールの間を通過させて余分な水分散液を絞り取る方法を用いることができる。

【0032】本発明の生分解性組成物を水分散液として使用する場合、コーングルテンミールの粒子径を細かくするのが望ましく、機械粉砕法、凍結粉砕法、溶剤法(良溶剤へ溶解した後、貧溶剤で沈殿させ、回収後乾燥)等この分野で広く使用されている方法により、平均粒径5 μ m以下にするのが適当である。

【0033】本発明の生分解性組成物からなるシートの製造は、公知の押出成形機において加熱溶融した後、Tダイ或いはリングダイから押出し、押出された溶融物を引取り装置、空気圧等により延展させる方法が使用できる。シート状支持体上に直接シート押出する場合は一般的にはTダイが用いられる。溶融押出成形の際の温度は、ダイ内部の温度をいい、溶融押出成形温度の設定については、生分解性組成物の熱安定性が低下し、熱分解が顕著にならない程度で80~180℃程度が好ましい。また、溶融押出成形する樹脂の溶融押出成形温度における溶融粘度は、剪断速度100sec⁻¹において、1000~50000ポイズ程度が好ましい。本発明の生分解性組成物から製造されるシートは、100 μ m以下の厚みを有するものである。

【0034】本発明の生分解性組成物とセルロース繊維シートからなる支持体の接着性が不十分な場合は、両者の間に接着層を設けることができる。この場合接着層を構成する樹脂は、生分解性を有していれば特に制限なく、酸化澱粉、カチオン化澱粉等の多糖類、ゼラチン、カゼイン等の蛋白質、ポリビニルアルコール系樹脂等の合成樹脂等を単独もしくは2種類以上を組み合わせで使用することができる。このうち、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂と澱粉系のブレンド等のように生分解性に加えて溶融成形加工性を有していれば、共押出しにより接着層を設けると同時に本発明の生分解性組成物からなるシートをシート状基材上に積層することができる。

【0035】本発明の生分解性組成物は、熱安定性を有する範囲内で溶融成形加工を行える場合には、押出成

形、射出成形、ブロー成形等により、フィルム、シート、容器等の製造に利用できる。また、メルトブロー、スパンボンド（登録商標）等の熔融紡糸方法により、フィラメント、織布、不織布等の製造に利用することもできる。さらに、別の基材と組み合わせて多層フィルム、複合フィラメント等に複合化することも可能である。また、熱安定性の点から、熔融成形性に乏しい場合には、適当な溶剤に溶かして、フィルム、繊維に成形することもできる。

【0036】生分解性は土壤中に埋設するか、或いはJIS-K-6950に準拠して、重量減少等から評価することは可能であるが、この試験は易分解性試験方法なので、本質的生分解性を調べるにあたっては、ASTM-D-5338あるいは生分解性組成物として使用されている化合物に馴化した微生物を含む土壌、活性汚泥等の制御された環境を用いることもできる。

【0037】本発明では、自然環境での使用において優れた耐水性、湿潤強度及び可撓性を示し、生分解速度をある程度制御可能な生分解性組成物及びその成形物を極めて安価かつ生産性が高い方法で得ることができ、従来20 ビニル系高分子をはじめとする合成高分子のベレット、ラテックスを熔融成形加工、塗布することで製造されてきた緩衝材、ゴミ袋、ラベル、トレー、卵パック、プラスチックダンボール、防湿、耐水包材等の容器包装分野、育苗ポット、飼料袋、肥料袋、ベタ掛けシート、マルチ等の農業資材分野、コンクリート型枠、補強材、結露防止フィルム等の建材分野、野外ポスター、広告等の印刷基材分野等の環境中で使用される用途から日用品に至る広い分野に適用できる。

【0038】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

<実施例1>コーングルテンミール（王子コーンスターチ製）の水分散液をサンドグライNDER処理して、平均粒子径2.5 μ m、固形分濃度10重量%として、コーングルテンミール水分散液Aとした。次にコーングルテンミール水分散液A120gに対して、天然ゴムラテックス（固形分濃度60重量%、ハイアンモニアグレード）13gを配合し、カウレスホモミキサーで5分間1000rpmで攪拌して均一な生分解性組成物水分散液Bを得た。前記生分解性水分散液Bをポリプロピレンシート上に塗布量が50g/m²になるように塗布した後、105℃の乾燥機で5分間乾燥し、剥離して、生分解性シートとした。得られた生分解性シートの耐水性、湿潤強度、引張り強度、伸度は以下に示す方法で評価した。

【0039】<実施例2>前記コーングルテンミール水分散液A120gに対して、天然ゴムラテックス（固形分濃度60重量%、ハイアンモニアグレード）10g、グルセリン1g、尿素1gを配合し、カウレスホモミキ

サーにより5分間1000rpmで攪拌して均一な生分解性組成物水分散液Cを得た。生分解性水分散液Cをポリプロピレンシート上に塗布量が50g/m²になるように塗布した後、105℃の乾燥機で5分間乾燥し、剥離して、実施例1と同様に生分解性シートとした。

【0040】<実施例3>カナダ標準フリーネス（以下CSFと略す）で520mlに叩解したNBKPからなり、JIS-P-8209に準じて坪量80g/m²になるように作製したセルロース繊維シート上に、前記生分解性組成物水分散液Bをメイヤーバーを用いて、塗布量20g/m²になるように塗布した後、105℃の乾燥機で5分間乾燥し、生分解性シートを得た。

【0041】<実施例4>カナダ標準フリーネス（以下CSFと略す）で520mlに叩解したNBKP100重量部からなり、JIS-P-8209に準じて坪量80g/m²になるように作製したセルロース繊維シートを、前記生分解性水分散液Bに浸して、含浸量20g/m²になるように含浸した後、105℃の乾燥機で5分間乾燥し、生分解性シートを得た。

【0042】<実施例5>コーングルテンミール（王子コーンスターチ製）180gに対して、天然ゴム（スモークシートグレード）12gを配合し、120℃に加温したニーダーミキサー（東洋精機（株）製ラボプラストミル）により5分間60rpmで混合して均一な生分解性組成物を得た。この生分解性組成物を120℃に加温したプレスを用いて、50g/m²の生分解性シートとした。

【0043】<比較例1>実施例1で使用したコーングルテンミール水分散液Aをポリプロピレンシート上に塗布量が50g/m²になるように塗布した後、105℃の乾燥機で5分間乾燥し、剥離して、生分解性シートとした。

【0044】<比較例2>実施例1で使用した天然ゴムラテックス（固形分濃度60重量%、ハイアンモニアグレード）をポリプロピレンシート上に塗布量が50g/m²になるように塗布した後、105℃の乾燥機で5分間乾燥し、剥離して、生分解性シートとした。

【0045】<比較例3>カナダ標準フリーネス（以下CSFと略す）で520mlに叩解したNBKPを用い、JIS-P-8209に準じて坪量100g/m²になるようにセルロース繊維シートを作製した。

【0046】<評価方法>

（1）耐水性は、生分解性シートを20℃の水中でスターラーにより1時間ゆっくりと攪拌した後、外観から3段階に評価した。（○：変化なし、△：やや白化した、×：白化して崩壊した）

（2）強度、引張強度、引張伸度、湿潤引張強度（5分水に浸漬）は、JIS-K-7113に準拠して測定した。

（3）生分解性複合シートは、縦横10cm巾にカット

した後、東京都江東区の野外の土中（東京都江東区東雲1丁目10番6号、王子製紙（株）敷地内）25cmの深さに埋設し、1、3、6、9、12ヶ月経過後に取り出し、形態変化、重量変化から3段階に評価した（○：形態変化、重量減少とも著しい、△：形態変化、重量変化が認められる、×：形態変化、重量変化が認められない）。

*

*実施例、比較例に用いたコーングルテンミール、天然ゴムの配合量、可塑剤の種類、配合量、得られた生分解性シートの耐水性、湿潤強度、引張り強度、伸度、生分解性を表1に示した。

【0047】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
コーングルテンミール 重量%	60	60	60	60	60	100	—	—
天然ゴム 重量%	40	30	40	40	40	—	100	—
可塑剤 重量%	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリン		5						
尿素		5						
耐水性	○	○	○	○	○	△	○	×
坪量 g/m ²	50	50	100	100	50	50	50	100
乾式強度 kg/mm ²	4.7	4.2	7.2	7.2	4.5	不可	2.8	6.2
湿式強度 kg/mm ²	4.8	4.0	2.3	2.3	4.3	不可	2.7	0.1
伸度 %	80	150	9	8	105	不可	650	5
生分解性	○	○	○	○	○	○	△	○

【0048】

【発明の効果】本発明は、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用後速やかに生分解される生分解性複合シートを提供するという効果を奏する。本発明の実施例1～5は、耐水性、湿

※潤強度、可撓性及び生分解性において優れた物性を有しているのに対して、比較例1のフィルムは脆弱であり、比較例2は生分解速度が遅く、比較例3は耐水性、湿潤強度がなく、自然環境で使用するのには適していない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 89/00

Z A B

C 0 8 L 89/00

Z A B

Fターム(参考) 4F006 AA02 AA12 AB02 AB05 BA10
CA06

4F071 AA11 AA70 AF02 AF15 AF21

AF52 AH01 AH05 BB06 BC01

4F072 AB03 AD01 AD02 AG06 AK16

4J002 AC01X AD03W AE033 AE053

AF013 AF023 CF033 CF193

CH023 EC046 EC056 EF056

EH046 EH056 EH126 ET016

EV256 EW046 FD026 FD030

FD090 GA00 GG01 GG02